

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—109205

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 36/06
2/06
2/44
4/70

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6779—4 J
6505—4 J
6505—4 J
7446—4 J

④ 公開 昭和56年(1981)8月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑬ ジェンゴムの製造方法

① 特 願 昭55—10758

② 出 願 昭55(1980)1月31日

③ 発 明 者 竹内安正
四日市市森カ山町1

④ 発 明 者 尾畑寛
四日市市森カ山町1

⑤ 発 明 者 大嶋昇
鈴鹿市南堀江町202—7

⑥ 発 明 者 柴田徹
四日市市川島町5802

⑦ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

⑧ 代 理 人 弁理士 山下穰平

明 細 書

1. 発明の名称 ジェンゴムの製造方法

2. 特許請求の範囲

シス1, 4 結合90%以上のポリイソプレン及び/又は天然ゴムの炭化水素又はハロゲン炭化水素形態中で、

(A) コパルト化合物、

(B) トリアルキルアルミニウム、

(C) ジアルキルアルミニウムハイドライド、

(D) トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物、

(E) トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物、

(F) トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物及び

(G) アルキルチウム化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物並びに

(H) 二硫化炭素及びイソチオシアン酸フェニルから選ばれた少なくとも一つの化合物、から成る触媒を用いて1, 3-ブタジエンを

重合することを特徴とする、高融点のシンジオタクタック1, 2-ポリブタジエン含有率が2~40%のジェンゴムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なジェンゴムの製造法に関するものであり、とくに接着力、モジュラス、硬度、引張強度の面で改良されたジェンゴムの製造法にかんするものである。

シス1, 4 ポリイソプレンは自動車タイヤの分野において最も多く使用され、天然ゴムに代るゴムとして多く用いられている。最近、自動車の乗りごこち性、走行安定性に対する要求からタイヤ用ゴムとして高硬度、高モジュラスなゴム加硫物が要求されるようになった。

従来、高硬度、高モジュラスな加硫物を得る方法として、加硫剤を多く添加して架橋密度を高くする方法、カーボンブラック配合量を増加する方法、樹脂を添加する方法など提案されてきたが、いずれも引張強度、屈曲硬

劣性の低下をまねくことが多かつた。また加工性の点でも配合ゴム組成物の混練り性、流動性（発熱性）などの点で問題があつた。さらに配合物の劣着性が悪くなるなど種々の欠点を有していた。

本発明の目的はシス1, 4ポリイソプレンの優れた加工特性を損うことなく接着性、モジュラス、硬度、引張強度の点で優れた新規なシエンゴムを提供することにある。

本発明はシス1, 4結合90%以上のポリイソプレン及び／又は天然ゴムの炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶液中で

(A) コバルト化合物、

(B) トリアルキルアルミニウム、

(C) ジアルキルアルミニウムハイドライド、

(D) トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物、

(E) トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物、

(F) トリアルキルアルミニウムとジアルキ

Chemistry and Technology Vol 52 P 551 ~ 563 (1979)、特公昭49-2186、特公昭52-48156、特公昭52-1427、特開昭49-2886などに記載のリチウム系触媒によるシス1, 4-ポリイソプレン及び天然ゴムなどを用いることができる。シス1, 4-ポリイソプレンのムーニー粘度 ($M L_{1+100}^{100}$) は20~150の範囲である。

本発明のシス1, 4-ポリイソプレンの溶液としてはイソプレンを重合して得られるシス1, 4-ポリイソプレン重合体溶液又はシス1, 4-ポリイソプレンを溶媒に溶解又は膨潤させた溶液が用いられる。

溶媒としてはブタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭化水素化合物又はクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、ジクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素化合物が用いられ

ルアルミニウムハライドの混合物及び

(D) アルキルリチウム化合物から選ばれた少なくとも1つの化合物並びに

(E) 二硫化炭素及びイソオクタン酸フェニルから選ばれた少なくとも1つの化合物から成る触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合することを特徴とする高融点のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン含有率が2~40%のポリイソプレンの製造方法に関するものである。

本発明のシス1, 4結合90%以上のポリイソプレンとして R. Schoenberg 氏, *Rubber Chemistry and Technology Vol 52*

P 563 ~ 575 (1979) :

G. Natta, L. Porri, *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II* p 632-640 edited by J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist (Interscience Publishers 1969)

などに記載のチタン系触媒によるシス1, 4-ポリイソプレンや R. Schoenberg 氏 *Rubber*

る。

シス1, 4-ポリイソプレン溶液中のシス1, 4-ポリイソプレンの濃度は1~30%である。1, 2-重合触媒のコバルト化合物（成分A）として有機カルボン酸コバルト、有機スルホン酸コバルト、コバルトのβ-ジクトン錯化合物、ハロゲン化コバルトの第3級アミン錯化合物、ハロゲン化コバルトのホスフィン錯化合物などが用いられる。具体例としてナフチン酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、酢酸コバルト、安息香酸コバルト、サリチル酸コバルト、ドデシルベンゼンスルホン酸コバルト、ビス（アセト酢酸エチル）コバルト、ビス（アセチルアセトナト）コバルト、トリス（アセチルアセトナト）コバルト、ジクロロビス（ピリジン）コバルト、ジクロロビス（ドリエニルホスフィン）コバルト、ジプロムビス（トリフェニルホスフィン）コバルト、ジプロムビス（トリエチルホスフィン）コバルト、

ジプロムビス(トリアルキルホスフィン)コバ
ルト、などが挙げられる。

触媒のB成分においてトリアルキルアルミ
ニウムとしてはたとえばトリメチルアルミニ
ウム、トリエチルアルミニウム、トリイソ
ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニ
ウム、などが用いられる。ジアルキルアルミ
ニウムハイドライドとしてはたとえばジエチル
アルミニウムハイドライド、ジイソブチルア
ルミニウムハイドライドなどが用いられる。

トリアルキルアルミニウムと水との反応生
成物は前記トリアルキルアルミニウム1モル
に対して水0.1～1.5モルを溶媒中で-30
℃～100℃の範囲で反応させることによつ
て得られる。使用する水は予め、溶媒に溶解
させておく方が好ましい。

上記反応生成物は予め調整しておくこと
もできるし、またトリアルキルアルミニウム
と水をブタジエンの重合条件下で添加するこ
ともできる。

の重合物は混合物中のジアルキルアルミニ
ウムハイドの含有率が10～90モル%の範
囲の混合物が用いられる。

トリアルキルアルミニウム化合物としては
前記トリアルキルアルミニウム化合物が用い
られ、ジアルキルアルミニウムハイドとし
てはたとえばジエチルアルミニウムクロライ
ド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、
ジエチルアルミニウムプロマイドなどが用い
られる。

アルキルリチウム化合物としてはたとえば
エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチ
ルリチウムなどがあげられる。

触媒の(C)成分としては二酸化炭素及び/
又はイソチオシアン酸フェニルが用いられる。

本発明の方法で1、2重合触媒の使用量は
(A)成分を基準として1、3-ブタジエン
100g当たり、0.02～5ミリモルの範囲で
用いられる。

(B)成分は(A)成分1モルに対して1～500

トリアルキルアルミニウムとアルコールと
の反応生成物は主としてアルキルアルミニ
ウムアルコキシドよりなり、これらは前記トリ
アルキルアルミニウム1モルに対して0.2～
0.9ヒドロキシ当量のアルコールを-30℃
～100℃の範囲で反応させることにより得
られる。上記反応生成物は予め調整するこ
ともできるし、またトリアルキルアルミニ
ウムとアルコールとをブタジエンの重合条件
下で添加することもできる。アルコールとし
てはたとえばメチルアルコール、エチルアル
コール、プロピルアルコール、ブチルアル
コール、アミルアルコール、オクチルアル
コール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアル
コール、ラウリルアルコール、シクロヘキ
シルアルコール、ベンジルアルコール、フル
フリルアルコール、シナミルアルコール、ブ
タンジオール、ペンタエリスリトールなど
のアルコールが用いられる。トリアルキル
アルミニウムとジアルキルアルミニウムハイド

モルの範囲、また(C)成分は(A)成分1モ
ルに対して0.005～100モルの範囲で用い
られる。

1、2重合の触媒各成分の添加順及び触
媒調製法は特に制限はないが、通常、1、3-
ブタジエンを含むシス1、4ポリイソプレン
又は天然ゴムの溶液中に(A)成分、(B)成分、(C)
成分又は(B)成分、(A)成分、(C)成分の順に添加
するあるいは予め少量の1、3-ブタジエ
ンの存在下で(A)成分と(B)成分とを反応させた
ものを1、3-ブタジエンを含むシス1、4-
ポリイソプレン又は天然ゴムの溶液中に添
加し、その後の(C)成分を添加する方法がとられ
る。1、2重合時の1、3-ブタジエン濃度
は2～50重量%の範囲である。1、2重合
の重合温度は-20～80℃好ましくは0～
50℃である。1、2重合は窒素、アルゴン
などの不活性ガスの雰囲気下で行なわれる。

本発明のシス1、4ポリイソプレン又は天
然ゴム溶液中で1、2重合を行なうことによ

つて得られる重合体は重合体溶液に停止剤、老化防止剤を加えた後、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、または水蒸気を吹き込み、溶解を蒸発除去して重合体を析出させ、分離乾燥して取得できる。

本発明の方法で得られる重合体は1、2結合が90%以上で融点180-220℃のシンジオタタツク1、2-ポリブタジエンを2-40%、好ましくは4-25%の割合で含有するポリイソプレン又は天然ゴムでありそのムーニー粘度(ML_{1+4}^{100})は20-200、好ましくは40-150である。1、2-ポリブタジエン含有率が2%未満であればその改良効果は十分発揮されず、また40%を超えると加工性が悪くなる。

本発明の方法ではス1、4-ポリイソプレン又は天然ゴムの溶液中でブタジエンの1、2重合が行われているのでス1、4-ポリイソプレン又は天然ゴムマトリックス中に高

融点のシンジオタタツク1、2ポリブタジエンがミクロに分散している。従つて本発明による重合体は1、2重合触媒により得られる1、2ポリブタジエンとス1、4-ポリイソプレン又は天然ゴムとの単なるブレンドに比べス1、4-ポリイソプレンの優れた加工特性を損うことなく、接着性、モジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れた性質を示す。

本発明の重合体はス1、4-ポリイソプレンと同様に充填剤、補強剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、プロセスオイル等の配合剤と混練りし、成形、加硫したタイヤ用ゴム製品をはじめ各種工業用ゴム製品とすることができる。また本発明の重合体は天然ゴム(NR)、スチレン、ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、エチレン・プロピレンジエンゴム(EPDM)、クロロブレンゴム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、1、2ポリブタジエンなどとブレンドして使用することもできる。

本発明の実施例、比較例、参考例において重合体中の1、2-ポリブタジエン含有率はKBrタブレット法により、ス1、4-ポリイソブレンと1、2ポリブタジエンの組成比を変えたブレンドを作り検量線を作成しそれから求めた。融点は差熱熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度から求めた。加硫物の物性はJIS K-6301によって測定した。接着性はピクアップ式タクトメーターを使用し、圧着時間10秒、引剥し速度20mm/min、荷重500gで未加硫のゴムとゴムの接着力を測定した。

屈曲亀裂成長性はデマテヤ屈曲試験機(300回/分のストローク)で10000回屈曲したときの初期カット長さ2mmからの亀裂成長の長さを相対的な指数(比較例1を1.00とする)で示した。指数が小さいほど耐屈曲亀裂成長性が優れる。

以下に実施例、比較例、参考例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

内容積20ℓの攪拌機付反応器に窒素雰囲気下でブタジエン系触媒で得られたス1、4-ポリイソブレン〔日本合成ゴム社製、IR2210、ス1、4 98%、ムーニー粘度(ML_{1+4}^{100})65〕1kgをトルエン12ℓに溶解した。

このス1、4-ポリイソブレンのトルエン溶液に1、3-ブタジエン250g、水60ミリモルを含むトルエン2.5ℓ、オクタニアルミニウム200ミリモル、オクタン酸コバルト4.0ミリモル、二酸化炭素33.6ミリモルをこの順に室温で仕込み、25℃1時間重合を行なった。得られた重合体溶液を2、6-ジターシャリール-*p*-クレゾール1%を含むメタノール中に加え、重合体を析出沈殿させ、重合体を分離、乾燥して1130gの重合体を得た。重合体の特性値を第1表に示す。得られた重合体は下記の配合に従つて、重合体、カーボンブラック、亜鉛華、ステアリン酸をバンバリーミキサーで

混練した後、加硫剤、促進剤をロールで配合し、145℃、40分間加硫を行なった。

配合処方

重合体	100部
カーボン(N-220)	50部
アロマチック系オイル	10部
亜鉛華	4部
ステアリン酸	2部
促進剤MSA*	0.6部
促進剤DBM*	0.15部
イオウ	2.0部

* N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾル
スルフェンアミド

* M-2-ベンゾチアゾルスルフィド

加硫物の物性を第2表に示す。本発明の重合体はモジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れる。

実施例2

実施例1にて水を含むトルエンを添加せず、トリエチルアルミニウムの代りにトリエチル

アルミニウム200ミリモルと2-エチルヘキシルアルコール100ミリモルとの反応生成物を用い、二硫化炭素の代りにイソチオシアン酸フェニル20ミリモルを用いる以外実施例1と同様に行なつた。重合体の特性値を第1表に示す。実施例1と同様に配合、加硫を行ない、物性を第2表に示す。本発明の重合体はモジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れる。

比較例1

実施例1の重合体を用いる代りにタタン系触媒で得られたシス1,4-ポリイソプレン〔日本合成ゴム社製IR2200 シス1,4 98%、ムーニー粘度($M L_{1+4}^{100^{\circ}C}$)82〕を実施例1と同様に配合、加硫した。第2表に物性を示す。

比較例2

実施例1にて用いたシス1,4-ポリイソプレン〔日本合成ゴム社製IR2210 シス1,4 98%、ムーニー粘度($M L_{1+4}^{100^{\circ}C}$)65〕

と下記の方法に従つて得られるシンジオクタタック1,2ポリブタジエンの粉末をインターナルミキサーでブレンドして第1表に示す重合体を得た。実施例1と同様に配合、加硫して加硫物を得た。加硫物の性質を第2表に示す。

第1表

	ムーニー粘度 ($M L_{1+4}^{100^{\circ}C}$)	重合体中の1,2 構造含有率(%)	1,2構造の 融点℃
実施例1の重合体	83	12.0	204
実施例2の重合体	90	18.0	204
比較例1の重合体 (IR2200)	82	0	—
比較例2の重合体	82	12.0	204

第2表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
300%モジュラス ($kg \cdot f/cm^2$)	130	135	110	125
引張強度 ($kg \cdot f/cm^2$)	290	289	292	250
伸び (%)	595	590	600	590
硬度 (JIS-A)	70	72	64	69
引裂強度 ($kg \cdot f/cm$)	92	93	75	70
屈曲亀裂成長 の指数	120	120	100	200

実施例3

第3表の配合処方に従つた未加硫配合ゴム間の接着性(タック)を測定した。第3表に結果を示す。本発明のシエラゴムを用いることにより接着性が改良される。

第3表

配合処方	実施例3	比較例3
天然ゴム (RSS [*] 3)	20	20
BR01 [*]	50	50
実施例1の重合体	30	0
比較例1の重合体 (IR2200)	0	30
カーボン(N-220)	50	50
アロマチック系オイル	5	5
亜鉛華	3	3
ステアリン酸	2	2
促進剤MSA	0.6	0.6
DM	0.15	0.15
イオウ	2	2
撥着性(gr) ^{**}	580	330

* 日本合成ゴム社製 シス1, 4ポリブタジエン

** 撥着性テストは前述の方法のとおりである。

実施例4

実施例1と同様にシス1, 4ポリブタジエン1kgのトルエン溶液を調製した。この溶液に1, 3-ブタジエン200g、ビスアセチルアセトナトコバルト3ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド70ミリモル、トリエチルアルミニウム70ミリモルを含む混合物のトルエン溶液2g、さらにイソオクタン酸フェニル30ミリモルを加えて30℃で4時間重合を行ない実施例1と同様に凝固、乾燥した。

重合体のムーニー粘度($M L_{1+4}^{100^\circ C}$)は80、重合体の1, 2構造含有率は1.15%であった。

実施例1と同様に配合、加硫を行なった。加硫物の性質を以下に示す。

300%モジュラス($kg \cdot f/cm$)128、引張強度($kg \cdot f/cm$)285、伸び(%)600、硬度70、引張強度($kg \cdot f/cm$)90、屈曲亀裂成長の指数85(比較例1を100とする)